

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—197466

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 3/72
C 08 G 18/64

識別記号

庁内整理番号
6516—4 J
7019—4 J

⑥ 公開 昭和59年(1984)11月 9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 金属塗装組成物

- ① 特 願 昭58—73407
② 出 願 昭58(1983) 4月25日
③ 発 明 者 佐野孝
京都市山科区西野阿芸沢町1—7
④ 発 明 者 牧宏久
寝屋川市国松町32の13
⑤ 発 明 者 高松輝雄
君津市君津1番地新日本製鐵株

- 式會社君津製鐵所内
⑥ 発 明 者 新藤芳雄
君津市君津1番地新日本製鐵株
式會社君津製鐵所内
⑦ 出 願 人 第一工業製藥株式会社
京都市下京区西七条東久保町55
番地
⑧ 出 願 人 新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番3号
⑨ 代 理 人 弁理士 赤岡通夫

明 細 書

1. 発明の名称

金属塗装組成物

2. 特許請求の範囲

- (a) 分子の主鎖が炭素原子と酸素原子のみで形成され、分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール〔以下(a)ポリオールという〕と、
(b) ヒヤン油又はその誘導体〔以下(b)化合物という〕と、
(c) 分子中に2個以上の水酸基および/またはアミノ基を有し、水酸基価および/またはアミノ価が120mg KOH/gより高い化合物〔以下(c)化合物という。ただし(a)ポリオールおよび(b)化合物は除く。〕と、
(d) 有機ポリシロキサン化合物〔以下(d)化合物という〕とを含み、これらの配合比が
(a)ポリオールが100～10重量部、
(b)化合物が0～80重量部、
(c)化合物が0～300重量部、

(d)化合物が(e)ポリオールと(f)化合物と(g)化合物のすべての水酸基およびアミノ基に対する $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$ の比が0.85～1.5となる量であり、かつそれらを反応して得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする金属塗装組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属塗装組成物、さらに詳しくは耐食、耐水、耐衝撃、電気絶縁等を目的として比較的厚塗りの金属塗装組成物に関する。

従来この種の塗装組成物としては種々のものが実用化されている。例えば鋼管の塗装材料としてアスファルト、繊維強化アスファルト、エポキシ樹脂エポキシ樹脂などを用いられている。しかしながらこれら材料は低温における耐衝撃性、可塑性、密着性などの物性に劣っている。またこれら材料を塗布する場合には加熱して溶融しなければならず、塗布作業に熟練を要する。さらに腐蝕性のガス、臭気の原因、引火の危険等の問題もある。

またタールエポキシ樹脂塗料も用いられるが、硬化がおそく、塗装後の作業性が悪く、従って塗装効率がきわめて悪い。ポリエチレン融着も行われているが、大規模な設備を要するので少量の被覆には不向きであり鋼管の溶接部、異形部へ現場で塗装することもできない。

本発明はこれらの欠点をなくし、防食性、耐水性、耐衝撃性、経年性などにすぐれた金属塗料組成物を提供することを目的とする。

本発明の金属塗料組成物は、

- (a) 分子の主鎖が炭素原子と酸素原子のみで形成され、分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール〔以下(a)ポリオールという〕と、
- (b) ヒマシ油又はその誘導体〔以下(b)化合物という〕と、
- (c) 分子中に2個以上の水酸基および/またはアミノ基を有し、水酸基価および/またはアミノ価が120〜400KOH/gより高い化合物〔以下(c)化合物という。ただし(b)ポリオールおよび(c)化合物は除く。〕と、

法として共役ジエンをポリリチウム化合物のような有機金属化合物を用いたリビングアニオン重合による方法〔特公開37-8190号公報、特公開38-842号公報〕、または過酸化水素法〔特公開42-22048号公報〕、ヒドロキシ基を持つアゾビスイソニリル系化合物〔特公開38-5998号公報〕、ヒドロキシ基を持つパーオキシド系化合物〔特公開40-14747号公報〕等を開始剤としたラジカル重合による方法で、製造されたポリオール等がある。さらに(a)ポリオールとしてはアクリルポリオール、ポリエチレンポリオール、クロロブレンポリオール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の加水分解物等が挙げられる。

(b)化合物としてはヒマシ油およびそのアルキレンオキシド付加物、そのエポキシ化合物、そのハロゲン化合物、さらにヒマシ油を原料とした多価アルコールとのエステル交

関有機ポリイソシアネート化合物〔以下(b)化合物という〕を含み、これらの配合比が、

(a)ポリオールが100〜10重量部、

(b)化合物が0〜30重量部、

(c)化合物が0〜300重量部、

(d)化合物が(a)ポリオール+(b)化合物+(c)化合物のすべての水酸基およびアミノ基に対する $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$ の比が0.85〜1.5となる量であり、かつそれらを反応して得られるポリウレタン樹脂からなる。

本発明に用いられる(a)ポリオールとしては、水酸基を2個以上有し、共役ジエン重合体を中心とした水酸基末端液状ポリブタジエン等が挙げられる。これらは例えば Poly bd R-46HT Poly bd R-45、Poly bd CS-16 (いずれもARCO社製)、日曹PBG-2000、日曹PBG-3000 (いずれも日本曹達製)、ポリチオール(三菱化成製)等の商品名で市販されているポリオール、さらに公知の製造

換物等の誘導体等が挙げられる。

(c)化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサングリコール、オクタングリコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミンおよびこれらのアルキレンオキシド付加物等の水酸基を2個以上有する化合物、ジアミノジフェニルメタン、メチレンビス(オルトクロルアミン)〔以下MOCAという〕、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、エチレンジアミン、ピペラジン等のアミノ基を2個以上有する化合物、そしてモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミンおよび上記アミノ基を2個以上有する化合物のアミノ基の一端にアルキレンオキシドを付加した化合物等のアミノ基および水酸基を2個以

上有する化合物が挙げられ、水酸基価および/またはアミン価が120mgKOH/gより高いものである。ただし(Ⅱ)ポリオールおよび(Ⅲ)化合物は除く。

(Ⅲ)化合物としては、トリレンジイソシアネート(以下TDIという)、ビスフェニルメタンジイソシアネート(以下粗MDIという)、双核ジフェニルメタンジイソシアネート(以下双核MDIという)、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートの単独、又はこれらのポリイソシアネートと(Ⅱ)ポリオール、(Ⅳ)化合物、(Ⅴ)化合物、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオール等の単独又は混合物との反応生成物である末端NCO含有クレタンプレポリマー等が挙げられる。

さらに本発明の組成物は、必要に応じて触媒、増量剤およびその他の助剤(以下これらを総称して(Ⅵ)添加剤という)を含むこと

ができる。

(Ⅵ)添加剤の触媒としては、ジブチルチンジワレレート、スタナスオクテート、ジブチルチンジワセレート、オクタル酸鉛、ナフタン酸鉛等の有機金属化合物が用いられる。

増量剤としては、コーラタール、プロセソイル、アスファルト、双核石油樹脂、無機ファイバー等が挙げられる。

助剤としては、発泡防止剤、消泡剤、凝結剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤等が挙げられる。

本発明組成物において、(Ⅱ)ポリオールと(Ⅳ)化合物の配合比は、(Ⅱ)ポリオールが100～10重量部、(Ⅳ)化合物が0～80重量部であつて、両者を合計して100重量部となるように使用すべきである。

(Ⅳ)化合物は、(Ⅱ)ポリオールに比較して一般に低粘度であり、(Ⅱ)ポリオールとの併用系において凝結効果があり、作業性が良く

なる。このことはスプレー塗装する場合、樹脂原料のネバリを解消出来る要因となる。さらに(Ⅱ)ポリオール、(Ⅳ)化合物いづれもポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールから得られる一般のクレタンプ樹脂と比較して、樹脂の吸水率は少なく、併用することにより吸水率が增大することなく、従つて絶縁抵抗の大きい樹脂が得られる。一方(Ⅱ)ポリオールが10重量部未満の場合ヒマン油のエステル基に起因する樹脂の加水分解が生じ易い。

(Ⅳ)化合物は、(Ⅱ)ポリオールおよび(Ⅲ)化合物の合計100重量部に對して、0～80重量部用いることができる。また(Ⅱ)ポリオール+(Ⅳ)化合物+(Ⅲ)化合物の平均水酸基価、またはそれと平均アミン価との合計は100～800mgKOH/gであることが好ましい。(Ⅳ)化合物は樹脂の機械的強度および絶縁抵抗性の向上に寄与する。一般に平均水酸基価が低くなると機械的強度は低下

するが耐熱性は良くなる。反対に水酸基が高くなると機械的強度は改良されるが耐熱性に劣る。さらに水酸基価が高くなると樹脂にもろさが現れる。

(Ⅲ)化合物は、(Ⅱ)ポリオール+(Ⅳ)化合物+(Ⅳ)化合物の水酸基およびアミノ基に對して、 $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$ の比が0.85～1.5の範囲になるように使用すべきである。この比が0.85未満の場合は硬化不十分とをり、粘着性が残る。他方この比が1.5を越えたと遊離イソシアネート基が空気中の水分と反応して被覆層のクラックを生じ易い。

必要に応じて用いる(Ⅵ)添加剤の量は任意である。

ポリクレタンプ樹脂を得るには次の方法が可能である。

(Ⅱ)ポリオール、(Ⅳ)化合物、(Ⅴ)化合物、(Ⅵ)添加剤の所定量をあらかじめ均一に混合した第一液と、(Ⅲ)化合物の第二液とを別々に貯蔵し、使用時第一液と第二液とを混合し

金属等に塗布する。それらの方法において、金属等に塗布する場合、予めプラスチック等の溶剤処理を行い、その上にプライマーを塗布して密着性の向上を図るのが好ましい。

金属等に塗布する方法としては、例えば次の幾々の方法を使用することができる。

- (1) 第一液と第二液をバットなどの適当な容器中に正確に秤量し、フラスコキナー等で充分に混合してコテ等で塗布する方法。
- (2) 二液混合型スプレー塗装機を使用してスプレー塗装する方法。
- (3) 一般にウレタンフォームの製造に使用される多成分混合発泡機を使用して金属等の上部より混合液を流し、コテ等で均一に塗布する方法。

これらの塗布方法において、硬化速度は(4)添加剤の触媒の量によつて加速することができる。また本発明の塗装組成物は比較的厚塗り、例え

ば1mm以上に塗装するのが好ましく、場合によつては一回の塗装で所望の厚みに達しない場合重ね塗りしてもよい。

次に本発明の金属としては銅質、鉄板、銅板、H型鋼等が挙げられる。

以上のとおり本発明によれば、吸水性、耐水性、耐衝撃性、耐腐食性、防食性等の特性にすぐれ、しかも乾燥性、硬化性等の作業者性にすぐれた金属塗装組成物を提供することができる。

以下実施例により本発明を説明する。実施例中「部」とあるは重量部による。

参考例

(a) ポリオールの製造

500 ml のオートクレーブにイソプロピノール 70 部、1,8-ブタジエン 100 部、60 当量酸化水素 10 g を仕込み、90℃で5時間重合を行った。冷却後未反応の單量体、過酸化水素を減圧下で除去し、生成した重合体を取り出し、乾燥

した。

水酸基価 60 当量 KOH/g のポリブタジエンポリオールを得た。また同様に水酸基価 60 当量 KOH/g のポリブタジエンポリオールを得た。

実施例 1

(a) ポリオールとして水酸基価 60 又は 90 当量 KOH/g のポリブタジエンポリオール、(b) 化合物としてヒマジン社、(c) 化合物としてポリハードナー PA-400 (ポリオキシアルキレンポリオール、水酸基価 420 当量 KOH/g ; 第一工業製薬特許)。触媒としてジブチルチンジワウレート 0.1 部を均一に混合した第一液に、(d) 化合物として炭状 MDI の第二液を混合し、これを予じめシコットアスシした後プライマー処理した銅管に厚さ 3 mm に均一に塗布した。

これらの結果を表 1 表に示す。

—

[illegible]

型-1: JIS-K6101に準じて測定。

表-2: JIS-K9114に準って測定。

1-3: ポリウレタン樹脂を造した隔壁(100A×500)を75金型水中にキャストし、

 $\theta = 4.4^\circ$ により 500 V で熱重量分析法を測定。

主-4: JTB-K5664 に従って測定。

主-5: $\beta_{IB} = 0.3452$ によって測定。

以下の実施例および比較例においても同じ。

おれ、はがれ、マンサ＝ルの異言は認められたか。

实施例 3

(b) ポリオールとして Poly bd R-45 H
T (水酸基価 46.5 型 KOH/g) 7.5 部。

(b)化合物としてヒマシ油15部、(c)化合物としてユニオールDE-400(ビスフエニールAにプロピレンオキシドを付加したもの。水酸基価280mgKOH/g。

日本油脂製) 10部を、(炭化合物として) DI-80、83.8部を添加して窒素気流中で90℃に於いて1.5時間反応させた後、キシレン10部を添加した。得られたアクリマーの粘度は25℃で80,000CPSで遊離NCOは6.5%であった。

このプレポリマー 100 部に対して、(c) 化合物として液状 MOCA (アミン価 210 mg KOH/g) を 9.4 部を添加混合した。この混合物の NCO/OH+NH₂ の比は 1.05 である。

次にこの混合物を、あらかじめぬぐりイマ

一を施した鋼管上に塗布し、室温で7日間養生した後試験した。結果を第2表に示す。

第 2 章

項 目		結 果
金 属 地 盤 造 成 物 の 性 状	鋼 度 (シヤ-ム)	9.5
	引張強度 (kg/cm ²)	9.1
	破壊伸び (%)	8.0
	引張変位 (mm)	3.0
	吸水率 (%)	0.78
	膨 張 (シヤ-ム)	9.6
	引張強度 (kg/cm ²)	9.0
	破壊伸び (%)	8.0
	引張変位 (mm)	3.0
	初期	4 × 10 ⁻¹³
1年水中浸漬後	10 ⁻¹³	
腐蝕試験 塩水試験		おれ、はらけ、 びんくろ等の 異常は認められ なかつた。

以上のように本発明の組成物は金属塗装材料として非常にすぐれていることが認められる。

比較例 1.

(a) ポリオールおよび同化合物以外のプロピラン 388 (ポリオキシアルキレンポリオール、水酸基価 6.1 当 KOH/g、第一工業製薬製) 100 部、(c) 化合物として DK ポリオール G 480 (ポリオキシアルキレンポリオール、水酸基価 4.80 当 KOH/g、第一工業製薬製) 82 部、(d) 添加剤 (触媒) としてジブチルチンラウレート 0.2 部、(e) 添加剤 (その他の助剤) として粉末ゼオライト 5 部および着色剤 3 部を均一に混合したものを第一液とした。この第一液 100 部に対して (b) 化合物として粗 MDI 60.9 部 (NCO/OH=1.1) の第二液を実施例 2 と同様混合し、攪拌に塗布した。結果を第 3 液に示す。

シアルキレンポリオール、水酸基価 4.2 当 KOH/g、第一工業製薬製)、触媒としてジブチルチンラウレート 0.1 部を均一に混合した液に、(b) 化合物として液状 MDI (精製) の第二液を混合し、実施例 1 と同様に行つた。結果を第 4 液に示す。

第 4 表

項 目	実 験 条 件	2
第一液	ポリブタジエンポリオール (部)	—
	ヒマシ油 (部)	90
	ポリヘドナー PA-400 (部)	10
	ジブチルチンラウレート (部)	0.1
	第一液の粘度 (CPS/25°C)	900
第二液	MDI (部)	47.7
金属塗膜組成物の性状	85°C、7日間、水中浸漬後の吸水率 (%)	0.90
	絶縁抵抗試験 (Ω・cm)	初期 5×10 ¹² 1年間水中浸漬 10 ⁵

実験 2 は作業性が良好であつたが絶縁抵抗値の経時変化が大きく重膜の劣化が

第 3 表

項 目	附 属 条 件
硬 度 (Shore-A)	7.3
引張強度 (kg/cm ²)	2.83
伸び率 (%)	4.0
引張弾力 (kg/cm ²)	1.05
金属塗膜組成物の性状	吸水率 (部)
	85°C、7日間 6.2
	水中浸漬後 1.63
	引張強度 (kg/cm ²)
	伸び率 (%)
	引張弾力 (kg/cm ²)
	3.7
	初期 1.63
	3ヶ月水中浸漬後 1.05
	衝撃性試験
	厚さ 3mm 以下でピンホールが形成された。
	異常は認められなかった。

この結果、本発明の金属塗膜組成物と比較し、吸水率、絶縁抵抗、衝撃性が劣ることが認められる。

比較例 2.

(a) 化合物としてヒマシ油、(b) 化合物としてポリヘドナー PA 400 (ポリオキ

認められた。

特許出願人 第一工業製薬株式会社
 同 新日本製鐵株式会社
 代理人 弁理士 赤 岡 山 夫